

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05105424 A**

(43) Date of publication of application: **27.04.93**

(51) Int. Cl.

C01F 5/28
C03C 17/22
C03C 17/25

(21) Application number: **03264573**

(22) Date of filing: **14.10.91**

(71) Applicant: **TOSHIBA CORP**

(72) Inventor: **OKUWADA HISAMI**
NAKAMURA SHINICHI

(54) **PRODUCTION OF ANTIREFLECTION FILM**

(57) Abstract:

PURPOSE: To produce an antireflection film of MgF_2 nearly free from a by-product and residue with high mass productivity.

CONSTITUTION: A substrate is coated with a coating soln. contg. MgSO_4 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, MgCO_3 , $\text{Mg}(\text{PO}_4)_2$, MgHPO_4 , $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, hydrate thereof and/or alkoxide

represented by a general formula of $\text{Mg}(\text{OR}^1)_2$ (where R^1 is optionally substd. alkyl) and NH_4F , MeF (where Me is an alkali metal) and/or quat. ammonium represented by a general formula $(\text{R}^2)_4\text{N}^+\text{F}^-$ (where R^2 is alkyl) or a coating soln. contg. fine MgF_2 particles obtd. by bringing such compds. into a reaction. The coated substrate is heated to produce an MgF_2 film as an antireflection film.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-105424

(43) 公開日 平成5年(1993)4月27日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 F 5/28		9040-4G		
C 0 3 C 17/22	Z	7003-4G		
17/25	A	7003-4G		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平3-264573

(22) 出願日 平成3年(1991)10月14日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 奥和田 久美

神奈川県川崎市幸区柳町70番地 株式会社
東芝柳町工場内

(72) 発明者 中村 新一

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦

(54) 【発明の名称】 反射防止膜の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、 MgF_2 中への副生成物や残留物の混入が少なく、量産性に富んだ反射防止膜の製造方法を提供することを目的とする。

【構成】 反射防止膜としての MgF_2 膜は、 $MgSO_4$ 、 $Mg(NO_3)_2$ 、 $MgCO_3$ 、 $Mg(P O_4)_2$ 、 $MgHPO_4$ 、 $Mg(H_2 P O_4)_2$ 、これらの水和物、及び／又は一般式 $Mg(OR^1)_2$ (R^1 は非置換又は置換アルキル基を表す) のアルコキシドと、 $NH_4 F$ 、 $Me F$ (Me はアルカリ金属) 及び／又は一般式 $(R^2)_4 N^+ F^-$ (R^2 はアルキル基を表す) の4級アンモニウムとを含む塗布液、或いはこれら反応体を反応させて得られた MgF_2 微粒子を含む塗布液を基体上に塗布し、加熱することによって製造される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基体上に反射防止膜として MgF_2 膜を形成する反射防止膜の製造方法において、前記 MgF_2 膜が、 $MgSO_4$ 、 $Mg(NO_3)_2$ 、 $MgCO_3$ 、 $Mg(PO_4)_2$ 、 $MgHPO_4$ 、 $Mg(H_2PO_4)_2$ 及びこれらの水和物、並びに一般式 $Mg(OR^1)_2$ （但し、式中 R^1 は非置換又は置換アルキル基を表す）で示されるアルコキシドからなる群より選ばれた少なくとも一種のマグネシウム化合物と、 NH_4F 、 MeF （ Me はアルカリ金属）及び一般式 $(R^2)_4N^+F^-$ （但し、式中 R^2 はアルキル基を表す）で示される4級アンモニウムからなる群より選ばれた少なくとも一種のフッ素化合物とを含む塗布液、或いは前記マグネシウム化合物とフッ素化合物とを反応させて得られた MgF_2 微粒子を含む塗布液を基体上に塗布した後、加熱することによって形成されることを特徴とする反射防止膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はブラウン管等に適用される反射防止膜の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、基体上に基体よりも低屈折率の被膜を付すことにより反射率が低下することを利用して、レンズなどの光学部品には、ガラス、プラスチック等の基体の表面に反射防止効果を施すために、低屈折率の被膜を形成することが行われている。この被膜は、一般に、安定な低屈折率物質である MgF_2 を用いて、真空蒸着などの手段により基体上に、単層で、或いはこれを屈折率の異なる膜と交互に積層し多層膜として成膜することにより形成されている。しかし真空蒸着等の真空技術を要する成膜手段は、一般に装置が大がかりになり、特に陰極線管（CRT）などの大型の基体上に成膜をする場合には、装置の大型化及び操作の長時間化は回避できず、製造コストが増大するため、実用的でない。

【0003】このような問題を解決するために、例えば特公平2-278201には、フッ素を除くハロゲン元素を含有するマグネシウム化合物及びフッ素化合物を原料とする溶液を用いた塗布法による MgF_2 膜の製造方法が提案されている。このような塗布法による成膜技術は、製造コストを大幅に低減させることができるので実用的であるが、マグネシウム化合物としてハロゲン元素を含有するものを用いているので、フッ素とマグネシウム化合物に含有されているハロゲン元素の置換反応が十分に進行しないことがある。また、生成した MgF_2 は一般にコロイド状になり、副生成物や残留物も取り込まれてしまうので、洗い出しにくく、特に原料であるハロゲン元素を含有するマグネシウム化合物は、 MgF_2 と化学的に類似しているため、洗浄しても取り除くことが難しい。従って、不純物のない MgF_2 膜を効率よく得

ることができなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】以上のことから、本発明の課題は、 MgF_2 中への副生成物や残留物の混入が少なく、量産性に富んだ反射防止膜の製造方法を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段及び作用】上記課題を解決するために、本発明では、溶液塗布技術を利用し、 MgF_2 の原料としてハロゲン化合物以外の特定のマグネシウム化合物及びフッ素化合物を使用する。

【0006】即ち、本発明は、基体上に反射防止膜として MgF_2 膜を形成する反射防止膜の製造方法において、前記 MgF_2 膜が、 $MgSO_4$ 、 $Mg(NO_3)_2$ 、 $MgCO_3$ 、 $Mg(PO_4)_2$ 、 $MgHPO_4$ 、 $Mg(H_2PO_4)_2$ 及びこれらの水和物、並びに一般式 $Mg(OR^1)_2$ （但し、式中 R^1 は非置換又は置換アルキル基を表す）で示されるアルコキシドからなる群より選ばれた少なくとも一種のマグネシウム化合物と、 NH_4F 、 MeF （ Me はアルカリ金属）及び一般式 $(R^2)_4N^+F^-$ （但し、式中 R^2 はアルキル基を表す）で示される4級アンモニウムからなる群より選ばれた少なくとも一種のフッ素化合物とを含む塗布液、或いは前記マグネシウム化合物とフッ素化合物とを反応させて得られた MgF_2 微粒子を含む塗布液を基体上に塗布した後、加熱することによって形成されることを特徴とする反射防止膜の製造方法を提供する。以下本発明を詳細に説明する。

【0007】本発明に従って MgF_2 膜を製造するためには、まず特定の Mg 化合物及びフッ素化合物をそれぞれ溶媒に溶解し、 Mg 化合物を含有する溶液を攪拌しながら、フッ素化合物を含有する溶液を滴下する。

【0008】本発明において用いられる Mg 化合物は、 $MgSO_4$ 、 $Mg(NO_3)_2$ 、 $MgCO_3$ 、 $Mg(PO_4)_2$ 、 $MgHPO_4$ 、 $Mg(H_2PO_4)_2$ 及びこれらの水和物、並びに一般式 $Mg(OR^1)_2$ で示されるアルコキシドである。

【0009】前記水和物としては、具体的には、 $MgSO_4 \cdot mH_2O$ （ $m=1\sim12$ ）、 $Mg(NO_3)_2 \cdot mH_2O$ （ $m=1\sim11$ ）、 $MgCO_3 \cdot mH_2O$ （ $m=1\sim5$ ）、 $Mg(PO_4)_2 \cdot mH_2O$ （ $m=1\sim2$ ）、 $MgHPO_4 \cdot mH_2O$ （ $m=1\sim7$ ）、 $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot mH_2O$ （ $m=1\sim6$ ）が挙げられる。

【0010】また、一般式 $Mg(OR^1)_2$ において、 R^1 は非置換または置換アルキル基を表し、より具体的には $C_{n+1}H_{2n+1}$ 或いは $C_{n+1}H_{2n+1}OC_kH_{2k+1}$ を表す。ここでフッ素化合物との反応性の観点から、 n 及び k はそれぞれ1～5であることが好ましい。

【0011】また、本発明において用いられるフッ素化

化合物は、 NH_4F 、 MeF (Me はアルカリ金属)及び一般式(R^2)、 N^+F^- で示される4級アンモニウムである。ここで、 MeF としては、具体的には、 LiF 、 NaF 、 KF が挙げられる。また R^2 は $\text{C}_t\text{H}_{2t+1}$ を表し、 Mg 化合物との反応性の観点から、 t は、1～5であることが好ましい。溶媒は特に限定されないが、一般に、水、アルコール、各種エステル等が用いられる。

【0012】 Mg 化合物を溶媒に溶解する際に、 $\text{Mg}(\text{PO}_4)_2$ 、 MgHPO_4 、又は $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 及びこれらの水和物を用いる場合は、硫酸等を加えてpH調整を行うことが好ましい。また、 MgO 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (塩基性炭酸マグネシウム)を、硫酸或いは硝酸と共に溶媒中に溶解して用いてもよい。 Mg 化合物及びフッ素化合物の両者の混合比は、モル比で1:2が好ましいが、1:0.5～1:4の範囲においても MgF_2 を生成し得る。

【0013】 Mg 化合物及びフッ素化合物を溶液中で混合した後は、反応がより起こりやすくなるように加熱することによって MgF_2 を生成し得るが、組み合わせによって室温でも容易に反応して MgF_2 を生成することができる。

【0014】一般に、溶液中において得られた MgF_2 は溶媒中に MgF_2 微粒子が分散したコロイド状態となり、そのまま塗布液として用いてもよいが、濾過して得られた結晶をいったん取り出し、水洗・乾燥処理後、所望の溶媒に再分散させて塗布液を調製してもよい。更に、取り出した結晶を、コロイド粒径や分散性を調整するために、400℃以上で加熱、或いは真空中において200℃以下で加熱してもよい。加熱時間は5分～5時間が好ましい。ここで得られる MgF_2 微粒子の一次粒子径は、10Å～1000Åである。

【0015】また、本発明において、通常は上述したような反応によって得られた MgF_2 微粒子を含む塗布液が調製されるが、場合によっては Mg 化合物とフッ素化合物を未反応のまま含有する溶液を基体上に塗布し、塗布された後に反応が進む場合もあり得る。この後、本発明では、調製された塗布液を基体上に塗布し、より緻密な被膜とするために、これに熱処理を施す。

【0016】基体上への塗布方法は、スピンコート、ディップ、スプレー法等いずれの方法を用いてもよい。本発明において、 MgF_2 膜は、ガラス、セラミックス、プラスチック等いずれの基体上にも形成できる。また、塗布後の熱処理の温度は、100～500℃、熱処理時間は1分～2時間が好ましい。この理由は、熱処理の温度が低いと、また熱処理時間が短いと、得られる膜の強度が不十分となり、熱処理の温度が高いと、熱処理時間が長いと、基体が熱の影響を受ける恐れがあるからである。これにより、膜厚が0.01～1μmの MgF_2 膜

が作製できる。

【0017】上記したように Mg 化合物及びフッ素化合物との反応によって MgF_2 を得る場合は、未反応原料の残留や副生成物の生成がほとんどなく、しかも本発明の場合においては、溶媒による洗浄によってこれを容易に取り除くことができる。

【0018】また、本発明の塗布液中に MgF_2 以外の成分を添加することもできる。例えば膜強度を強化するために SiO_2 を添加することが可能である。この場合は、塗布後の熱処理の後、最終的に SiO_2 になればよい。従って、溶液中に添加するのは、例えば $\text{Si}(\text{OR})_4$ (R :アルキル基)等の化合物でもよい。また必要に応じて分散性改善のための表面改質剤を添加することも可能である。表面改質剤の例としてはポリカルボン酸ナトリウム塩、縮合ナフタレンスルホン酸塩、カチオン系・ノニオン系・アミン系・エステル系の各活性剤が挙げられる。更に、導電性物質、例えば、 SnO_2 、 In_2O_3 、或いは、これらにドーピングした物質を含有することも膜の表面抵抗を下げ、帯電防止効果を付与できるので好ましい。この場合、 SnO_2 及び In_2O_3 の組み合わせでもよく、また、ドーピング物質の例としては、アンチモン、フッ素等が挙げられる。

【0019】更に本発明の反射防止膜の製造方法は、反射防止膜が多層膜である場合にも適用できる。このような反射防止効果を有する多層膜は、低屈折率膜と高屈折率膜との2層以上の交互積層によって構成される。本発明によって得られる多層膜はそのうち低屈折率膜として1層以上の MgF_2 膜を含むものである。高屈折率膜はいかなる方法で作製してもよいが、 MgF_2 膜と同様に塗布法により製造されることが製造工程の効率化の点から望ましい。

【0020】また多層膜からなる場合に、 MgF_2 膜或いは他方の膜が導電性物質、例えば、 SnO_2 、 In_2O_3 、或いはそれにドーピングした物質を含有することは帯電防止効果を付与することができるのでより好ましい。なお、本発明で使用される特定の Mg 化合物とフッ素化合物との反応で得られる MgF_2 膜は、反射防止膜以外の用途にも有効に供することができる。

【0021】

【実施例】以下実施例により本発明を詳細に説明する。
(実施例1)

【0022】 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を0.1mol、及び NH_4F を0.2molをそれぞれ純水150ミリリットルに溶解して、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液及び NH_4F 溶液を作成した。前記 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液を攪拌しながら、前記 NH_4F 溶液を滴下し、 MgF_2 合液を得た。これを濾過・水洗後、乾燥し、結晶を6g得た。この結晶のX線回折分析を行ったところ、図1に示す回折パターンが得られ、このパターンは MgF_2 の各回折に帰属された。更に、得られた結晶をサンドグライ

ンダーで3重量%の重量比になるようにエタノール中に粉碎・分散させ、塗布液を調製した。塗布液中の結晶を透過型電子顕微鏡で観察した結果、 MgF_2 微粒子の一次粒子径が200Å以下であることが分かった。

【0023】次いで、ガラス基体上にこの塗布液をスピコートし、200℃で10分間熱処理し、膜厚0.1μmの膜を得た。得られた膜の波長550nmの入射光に対する反射率は1.2%であった。

(実施例2)

【0024】 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ に代えて $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ を用い、実施例1と同様に塗布液を調製した。得られた結晶は6.5g、 MgF_2 微粒子の一次粒子径は200Å以下であった。

【0025】次いで、ガラス基体上にこの塗布液をスピコートし、200℃で10分間熱処理し、膜厚0.2μmの膜を得た。得られた膜の波長550nmの入射光に対する反射率は1.3%であった。

(比較例1)

【0026】25重量%の希フッ酸水溶液を冷却・攪拌しながら、 $MgCO_3$ を1/2モル当量まで徐々に加え、 MgF_2 の沈殿を30g得た。得られた MgF_2 は、粒子径が1ミクロン以上であり、薄膜形成に使用できなかった。

(比較例2)

【0027】 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ に代えて $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ を用い、実施例1と同様の方法で MgF_2 含液を得た。これを濾過・水洗後、乾燥し、結晶を6.2g得た。この結晶のX線回折分析を行ったとこ

ろ、図2に示す回折パターンを得た。このパターンから明らかなように、ここで得られた MgF_2 は $MgCl_2 \cdot 2H_2O$ と考えられる不純物(図2中△で示す)を含むことが分かった。

(実施例3)

【0028】 TiO_2 微粒子を含む SiO_2 膜をスピコートにより形成し、ついで実施例1と同様の塗布液をスピコートした2層膜を250℃で同時に熱処理した。得られた膜の膜厚はそれぞれ0.08μm及び0.1μmであり、波長550nmの入射光に対する反射率は0.7%であった。

【0029】以上のことから、本発明の方法によれば、反応が容易に進行するので収率が増加し、副生成物の発生及び未反応原料の残留がほとんどなく、粒子径の小さい MgF_2 微粒子を得ることができる。

【0030】

【発明の効果】本発明の反射防止膜の製造方法は、真空設備、大がかりな装置等を用いず、ブラウン管等の表面に反射防止機能を付することができる。また、製造に際して、フッ酸等の取扱い危険な物質を用いず、塩化物、ハロゲンイオン等工業的に問題な副生成物、残留物の混入を抑えられるため、工業的に有効である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明で得られた MgF_2 結晶のX線回折パターンを示す図。

【図2】従来の方法によって得られた MgF_2 結晶のX線回折パターンを示す図。

【図1】



